

DE 196 17 876 A1

### Patent Claims

1. Polymerizable dental material, characterized in that it contains
    - (a) at least one polymerizable monomer and
    - (b) as impact strength modifier
      - (1) a polysiloxane graft copolymerisate which has a core made of elastomeric polysiloxane and a shell of non-elastomeric polymer, and/or
      - (2) a polysiloxane with (meth)acryl groups.
-

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 17 876 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**A 61 K 6/08**

② Aktenzeichen: 196 17 876.2  
② Anmeldetag: 24. 4. 96  
④ Offenlegungstag: 6. 11. 97

DE 196 17 876 A 1

⑦ Anmelder:  
Ivoclar AG, Schaan, LI  
  
⑦ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑦ Erfinder:  
Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz, LI; Moszner,  
Norbert, Prof. Dr., Eschen, LI; Wachter, Wolfgang,  
Eschen, LI; Kamman, Axel, Feldkirch, AT;  
Zanghellini, Gerhard, Schaan, LI

⑤ Entgegenhaltungen:

DE	41 33 494 C2
DE	36 10 804 C2
DE	34 11 284 A1
US	51 82 332
WO	95 15 740 A1
JP	05-2 55 030 A

Datenbank: WPIL auf Questel, London: Derwent,  
AN 93-348314 (14), 1996;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Polymerisierbares Dentalmaterial

⑤ Es werden Dentalmaterialien beschrieben, die Infolge  
ihres Gehaltes an speziellen Polysiloxan-Schlagfestigkeits-  
modifikatoren nach Härtung eine verbesserte Schlagfestig-  
keit aufweisen.

DE 196 17 876 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 045/454

10/22

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein polymerisierbares Dentalmaterial, welches infolge Gehalts an speziellen Schlagfestigkeitsmodifikatoren nach Härtung ein Material mit hoher Schlagfestigkeit ergibt. Weiter betrifft die Erfindung ein geformtes Dentalprodukt sowie die Verwendung der speziellen Schlagfestigkeitsmodifikatoren zur Erhöhung der Schlagfestigkeit von Dentalmaterialien.

Es ist bekannt, daß es sich bei schlagfesten Kunststoffen um Mikroverbundwerkstoffe handelt, bei denen in einer z. B. aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat (PMMA) bestehenden Hartphase Teilchen einer unverträglichen, vernetzten Weichphase, z. B. aus einem Dien-Kautschuk, diskontinuierlich verteilt sind (vg. H.G. Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1975, Seite 381). Infolge dieser Mehrphasenmorphologie kann Schlagenergie durch Bildung von sogenannten "crazes" dissipiert werden. Bei den "crazes" handelt es sich um eine Vielzahl von sehr feinen Sprüngen oder Rissen, die infolge Überbrückung durch Stränge von Polymermaterial noch in der rage sind, Last zu tragen. Der Umfang der Verbesserung der Schlagzähigkeit oder Schlagfestigkeit hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie z. B. der Grenzflächenhaftung zwischen Hart- und Weichphase, der Verteilung der Weichphase und der Größe der die Weichphase bildenden Teilchen.

Im Dentalbereich sind schlagzähe Kunststoffe vor allem als Prothesenmaterialien von besonderer Bedeutung. Die zu ihrer Herstellung unter anderem eingesetzten Methylmethacrylat Polymerisate können nach dem Stand der Technik in verschiedener Weise schlagzäh modifiziert werden. Besondere Bedeutung kommt dabei den durch mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellten Schlagzähigkeitsmodifikatoren zu, die grundsätzlich aus einem elastomeren Kern und einer harten, nicht-elastomeren Hülle aufgebaut sind. Der elastomere Kern wird auch als Weichphase bezeichnet und für dessen Bildung werden gemäß US-A-3 427 274, US-A-4 513 118, US-A-4 521 567, EP-A-80 072, EP-A-404 972 und DE-C-33 00 526 Butadien-Styrol oder Butylacrylat-Polymerisate eingesetzt. Nachteilig an diesen bekannten Schlagfestigkeitsmodifikatoren ist jedoch, daß sich einerseits dienhaltige Copolymerisate durch eine geringe Oxydationsstabilität auszeichnen und andererseits Butylacrylat-Polymerisate eine nur geringe Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen zeigen.

Weiter ist aus der EP-A-352 455 bekannt, daß die Schlagzähigkeit von bereits schlagzäh modifizierten nicht-dentalen Polymethylmethacrylat-Formmassen durch Verwendung von 0,05 bis 5 Gew.-% an Polyorganosiloxanen verbessert werden kann.

In der US-A-5 182 332 ist die Verwendung von acrylatgepfropftem Dienkautschuk als druckfestigkeitserhöhende Komponente von Dentalmaterialien offenbart.

Gemäß US-A-5 081 164 kann durch Verwendung von Vernetzern auf Basis von Disiloxandi(meth)acrylaten eine verringerte Wasseraufnahme und eine verbesserte Farbstabilität bei restaurativen Füllungskompositen erzielt werden.

Schließlich werden in der EP-A-398 577 Zusammensetzungen beschrieben, die durch Suspensionspolymerisation von mit Methacrylat funktionalisiertem Polysiloxan und Allylmethacrylat hergestellten Silikongummi als Schlagzähigkeitsmodifikator enthalten.

Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein polymerisierbares Dentalmaterial zur Verfügung zu stellen, welches nach Härtung eine verbesserte Schlagfestigkeit, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen, aufweist und sich durch eine gute Oxidationsstabilität auszeichnet.

Diese Aufgabe wird durch das polymerisierbare Dentalmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 16 gelöst. Die Erfindung betrifft weiter ein geformtes Dentalprodukt nach den Ansprüchen 17 und 18 sowie die Verwendung nach den Ansprüchen 19 und 20.

Das erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmaterial zeichnet sich dadurch aus, daß es

- (a) mindestens ein polymerisierbares Monomer und
- (b) als Schlagfestigkeitsmodifikator
  - (1) ein Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat, welches einen Kern aus elastomerem Polysiloxan und eine Hülle aus nicht-elastomerem Polymer aufweist, und/oder
  - (2) ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen

enthält.

Die speziellen als Schlagfestigkeitsmodifikatoren eingesetzten Polysiloxan-Polymere (b1) und/oder (b2) führen überraschenderweise zu einer sehr guten Verbesserung der Schlagfestigkeit bei dem gehärteten erfindungsgemäßen Dentalmaterial.

Das Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) hat einen Kern aus elastomerem Polysiloxan und eine Hülle aus nicht-elastomerem Polymer.

Der Kern wird dabei insbesondere durch ein Poly(organosiloxan)-Elastomer gebildet, welches sich in bekannter Weise (vgl. M. Geck, B. Deubzer, J. Weis, Angew. Makromol. Chemie 223 (1994) 203) durch Emulsionspolykondensation von Mischungen aus üblichen vernetzenden trifunktionellen Silanen, wie z. B. Methyltriethoxysilan, und kettenbildenden difunktionellen Silanen, wie z. B. Dimethyldiethoxysilan, herstellen läßt, wobei bei einem gegebenen Emulgatorgehalt ein hoher Vernetzergehalt zu kleineren Partikeln führt. Durch Einbeziehung einer weiteren Silan-Komponente, wie von Vinyl- oder Methacrylgruppen-haltigen Silanen, wie z. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und/oder von Radikalinitiator-enthaltenden Silanen, wie z. B. 4,4'-Azobis-[4-cyanopentansäure-(N-(methyl)-N-((3-triethoxysilyl)-propyl)amid)] bilden sich Poly(organosiloxan)-Partikel, die olefinisch ungesättigte Gruppen oder Azo-Initiatorbausteine enthalten und sich besonders zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymere eignen. Die Pfropfcopolymerisation der erhaltenen reaktiven Poly(organosiloxan)-Partikel läßt sich dann als radikalische Emulsionspolymerisation, z. B. mit Methylmethacrylat, durchführen und ergibt die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate. Dabei eignen sich erfindungsgemäß als Schlag-

festigkeitsmodifikatoren insbesondere Kern-Hülle- oder Core/Shell-Pfropfcopolymerisate, die aus elastischen Kernpartikeln einer Größe zwischen 70 und 150 nm, besonders bevorzugt 80 bis 120 nm, aufgebaut und bevorzugt mit 20 bis 70 Gew.-% Polymethylmethacrylat (bezogen auf das Polysiloxan), besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Polymethylmethacrylat, gepfropft sind.

Die in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial eingesetzten Polysiloxan-Pfropfcopolymerisate können weiter gemäß dem in der DE-A-43 38 421 beschriebenen zweistufigen Emulsionspolykondensations-Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden.

Sie sind darüber hinaus auch von der Firma Wacker, Deutschland, erhältlich. Besonders bevorzugte Pfropfcopolymerisate sind solche, die eine Polymethylmethacrylat-Hülle aufweisen. Diese können, wie oben angegeben, gemäß dem von M. Geck et al. in Angew. Makromol. Chem. 223 (1994), S. 203, beschriebenen Verfahren in feinteiliger Form mit einer mittleren Teilchengröße von insbesondere 70 bis 150 nm hergestellt werden, und sie zeichnen sich durch eine gute Dispergierbarkeit in thermoplastischen und thermoduren Matrices aus.

Anstelle von oder zusätzlich zu dem Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) kann in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial auch ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) als Schlagfestigkeitsmodifikator enthalten sein.

Dabei handelt es sich bevorzugt um ein oligomeres Poly(dimethylsiloxan) oder Polyether-Polysiloxan-Blockcopolymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 10 000 g/mol, insbesondere 1000 bis 4000 g/mol. Vorzugsweise hat das Poly(siloxan) (b2) 2 bis 8 end- und/oder seitenständig gebundene (Meth)acrylgruppen.

Diese Polysiloxane mit (Meth)acryl-Gruppen können z. B. durch Hydrosilylierung von Allylmethacrylat mit oligomeren oder polymeren Polysiloxanen mit end- oder seitenständigen Si-H-Bindungen hergestellt werden. Sie sind darüber hinaus auch kommerziell von der Firma Tego Chemie Service, Deutschland, unter der Bezeichnung Gleitadditive TEGO® Rad 2500 oder 2600 erhältlich.

Es hat sich herausgestellt, daß die Pfropfcopolymerisate (b1) und die Polysiloxane mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) sich auszeichnet in flüssigen (Meth)acrylatmonomeren, insbesondere in Methylmethacrylat, und auch in Mischungen aus (Meth)acrylatmonomeren mit Perlpolymerisaten von (Meth)acrylatmonomeren dispergieren lassen und daß ihre Verwendung zu einer deutlich verbesserten Schlagzähigkeit bei den gehärteten Dentalmaterialien führt. Darüber hinaus ist es ebenfalls möglich, die Pfropfcopolymerisate (b1) und/oder die Polysiloxane mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von bereits schlagzäh modifizierten Mischungen aus (Meth)acrylatmonomeren mit Perlpolymerisaten von (Meth)acrylatmonomeren einzusetzen.

Es ist bevorzugt, daß die Gesamtmenge an Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) und Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 15 Gew.-% beträgt.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial enthält außerdem mindestens ein polymerisierbares Monomer (a). Vorzugsweise finden hierfür ethylenisch-ungesättigte Monomere und insbesondere monofunktionelle oder polyfunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate Verwendung. Bevorzugte Beispiele für diese sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, sowie die Produkte der Reaktion von Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten, mit OH-gruppenhaltigen Methacrylaten. Beispiele für die zuletzt erwähnten Produkte sind die durch Umsetzung von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylenmethacrylat und von 1 Mol Tri-(6-isocyanatohexyl)biuret mit 3 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhaltenen Produkte. Besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, 2,2-Bis-4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA) und die durch Reaktion von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhaltenen Produkte.

Der Einsatz von polyfunktionellen (Meth)acrylaten führt zur Bildung von vernetzten Materialien, die sich durch weiter verbesserte Eigenschaften auszeichnen.

Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomeren (a) in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial enthält vorzugsweise auch weitere Polymerisate (c), insbesondere Perlpolymerisate, von Methylmethacrylat (MMA) oder Mischungen von MMA mit anderen (Meth)acrylaten, wie Methylacrylat (MA), Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat oder Butylmethacrylat. Solche Perlpolymerisate sind bekannt (vgl. Polymethacrylate, Kunststoff-Handbuch, Bd. IX, C. Hanser-Verlag, München 1975, S. 33 ff.), und sie sind kommerziell erhältlich, wie z. B. Plex M 528 der Firma Röhm GmbH, welches ein PMMA-Perlpolymerisat mit einer Molmasse von ca. 450 000 g/mol und einer Perlgröße von ca. 35–40 µm ist. Der Einsatz von Perlpolymerisaten ist vorteilhaft, da diese die in der Dentaltechnik übliche Verarbeitungsweise für Prothesenkunststoffe gestatten, bei der Perlpolymerisat mit Monomeren vermischt wird und eine durch Spritzpressen oder Stopfpresen verformbare teigartige Masse gebildet wird (vgl. K. Körber, K. Ludwig, Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie, G. Thieme Verlag, Stuttgart — New York 1982, S. 110 ff.).

Es ist bevorzugt, daß die Menge an weiterem Polymerisat (c) 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% beträgt.

Weiter enthält das erfindungsgemäße Dentalmaterial vorzugsweise mindestens einen Füllstoff (d). Dabei sind besonders geeignete Füllstoffe anorganische Füllstoffe und insbesondere Quarz- oder Glaskeramik-Pulver, Aluminiumoxide, Mischoxide, wie SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Mischoxid, oder röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumtrifluorid. Besonders bevorzugte Füllstoffe sind Glaspulver, z. B. Bariumglas-, Bariumsilikatglas-, Li- oder Al-Silikatglas-Pulver und feinteilige Kieselsäuren, wie pyrogene oder gefällte Kieselsäuren.

Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 60 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial eingesetzt.

Darüber hinaus ist es vorteilhaft, daß das erfindungsgemäße Dentalmaterial ebenfalls einen Vernetzer (e) enthält, wodurch die Härtung des erfindungsgemäßen Dentalmaterials zur Ausbildung eines polymeren Netzwerkes führt.

Beispiele für bevorzugte Vernetzer (e) sind bereits oben bei den Erläuterungen zu dem polymerisierbaren Monomer (a) genannt. Es sind dies di- oder multifunktionelle (Meth)acrylate.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial kann heiß, kalt oder durch Licht polymerisiert werden. Als Initiatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoxoat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden. Darüber hinaus sind auch 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN), Benzpinakol und 2,2'-Dialkylbenzpinakole geeignet.

Als Initiatoren für die Photopolymerisation können zum Beispiel Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte Photoinitiatoren sind die  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Fural, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Besonders bevorzugt wird Campherchinon verwendet. Darüber hinaus eignet sich auch die Gruppe der Acylphosphinoxide gut zur Initiierung der Photopolymerisation. Zur Beschleunigung der Initiierung werden die Photoinitiatoren vorzugsweise zusammen mit einem Reduktionsmittel, besonders bevorzugt mit einem Amin insbesondere einem aromatischen Amin eingesetzt. Beispiele hierfür sind Kombinationen aus Campherchinon und Benzoylperoxid mit N,N-Dimethyl-p-toluidin und/oder N,N-Cyanoethylmethylanilin.

Als Initiatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Redox-Systeme, zum Beispiel Benzoyl- oder Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin oder anderen strukturverwandten Aminen eingesetzt. Darüber hinaus sind auch substituierte Barbitursäuren, wie 1-Benzyl-5-phenyl-, 5-n-Butyl- oder 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure besonders geeignete Initiatoren.

Die Menge an Initiatoren liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Menge der im Dentalmaterial vorhandenen Monomere.

Weiter kann das erfindungsgemäße Dentalmaterial auch noch übliche Zusätze, wie Polymerisationsstabilisatoren und Pigmente enthalten.

Nach Härtung des erfindungsgemäßen polymerisierbaren Dentalmaterials wird ein Dentalmaterial mit verbesserter Schlagfestigkeit erhalten. Aufgrund dieser Eigenschaft wird das erfindungsgemäße Dentalmaterial insbesondere auch als Prothesenkunststoff eingesetzt, da Dentalprothesen häufig hohen mechanischen Belastungen gewachsen sein müssen.

Weiter betrifft die Erfindung ebenfalls ein aus dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial geformtes Dentalprodukt, insbesondere eine Dentalprothese, welches das Dentalmaterial in zumindest teilweise gehärteter Form enthält. Die Verformung des Dentalmaterials erfolgt dabei in an sich bekannter Weise.

Auch betrifft die Erfindung die Verwendung des zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Materials als Dentalmaterial.

Schließlich betrifft die Erfindung ebenfalls die Verwendung der speziellen Schlagfestigkeitsmodifikatoren (b1) und/oder (b2) zur Erhöhung der Schlagfestigkeit von Dentalmaterial, in dem diese Schlagfestigkeitsmodifikatoren als Bestandteil des Dentalmaterials eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele

##### Beispiel 1: Schlagfestigkeit eines heiß polymerisierbaren Prothesenkunststoffes mit und ohne Schlagfestigkeitsmodifikator

Nach dem sogenannten Stopf-Preß-Verfahren (vgl. S. Ernst, H.-H. Caesar. Die Nichtmetalle in der Zahntechnik, Verlag Neuer Merkur GmbH, München 1987, S. 175) wurden 46 g der nachstehend angegebenen Polymermischung A mit 20 g einer Mischung aus 96 Gew.-% stabilisiertem Methylmethacrylat (MMA) und 4,0 Gew.-% Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) von Hand gemischt.

##### Polymermischung A

Perlpolymerisat <sup>*1</sup>	89,0 Gew.-%
Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat <sup>*2</sup>	10,0 Gew.-%
Dibenzoylperoxid (50 Gew.-% in Dicyclohexylphthalat)	1,0 Gew.-%

\*1 — Perlpolymerisat Plex M 528 der Firma Röhm GmbH, welches ein PMMA-Perlpolymerisat mit einer Molmasse von ca. 450 000 g/mol ist.

\*2 — Pfpfcopolymerisat mit Kern-Hülle-Struktur SLM 445006 der Firma Wacker, welches ein PMMA-gecoatetes Silicon-Elastomerpulver mit einer Zusammensetzung von Siliconelastomerkern : PMMA-Hülle = 2 : 1, einer Primärpartikelgröße von ca. 115 nm, bestimmt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), und einer Körnung von 1 bis 30 µm, bestimmt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), ist.

Dann ließ man die Polymermischung langsam in der Monomermischung quellen, wodurch sich ein nicht klebender von Hand gut verarbeitbarer Teig bildete. Dieser wurde in eine Küvette gestopft und gepreßt. Anschließend wurde 90 Minuten lang bei 70°C und anschließend 30 Minuten lang in kochendem Wasser polymerisiert. Aus den erhaltenen Platten wurden Prüfkörper hergestellt, die nach DIN 53 435 (Biegeversuch und Schlagbiegeversuch an Dynstat-Probekörpern) auf ihre Schlagfestigkeit hin untersucht wurden. Die Schlagfestigkeit lag dabei bei 10,5 kJ/m<sup>2</sup>, wohingegen bei zum Vergleich hergestellten Probekörpern ohne das Pfpfcopolymerisat als Schlagfestigkeitsmodifikator nur ein Wert von 6,5 kJ/m<sup>2</sup> erzielt wurde.

Beispiel 2: Schlagfestigkeit eines heiß polymerisierbaren Prothesenkunststoffes mit unterschiedlichem Gehalt an Schlagfestigkeitsmodifikator

Analog Beispiel 1 wurden erfindungsgemäße Dentalmaterialien hergestellt und deren Schlagfestigkeiten nach Härtung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Polymermischung A mit den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Gehalten an Pfpfcopolymerisat SLM 445 006 verwendet, wobei die Mengen an Perlpolymerisat an die veränderten Mengen an Pfpfcopolymerisat entsprechend angepaßt wurden.

Gehalt an SLM 445006 (Gew.-%)	5,0	7,5	10,0	12,5	20,0
Schlagfestigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )	9,0	9,4	10,5	10,2	9,0

Beispiel 3: Schlagfestigkeit eines kalt polymerisierbaren, aminfreien Prothesenkunststoffes mit und ohne Schlagfestigkeitsmodifikator

Aus 22 g der nachstehenden Polymermischung B und 10 g einer Mischung aus 95,9 Gew.-% stabilisiertem Methylmethacrylat (MMA), 4,0 Gew.-% Butandiolacrylat (BDDA) und 0,1 Gew.-% eines Aktivators wurde analog Beispiel 1 von Hand ein Teig hergestellt. Dieser wurde anschließend in eine Küvette gestopft und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur polymerisiert. Die gemäß Beispiel 1 bestimmte Schlagfestigkeit des erhaltenen gehärteten Materials betrug 10,8 kJ/m<sup>2</sup> im Vergleich zu 5,8 kJ/m<sup>2</sup> für ein Material ohne Schlagfestigkeitsmodifikator, bei dem der Anteil des fehlenden Schlagfestigkeitsmodifikators durch einen erhöhten Anteil an Perlpolymerisat kompensiert war.

#### Polymermischung B

Perlpolymerisat Plex MW 332 <sup>*3</sup>	84,4 Gew.-%
Polysiloxan-Pfpfcopolymerisat SLM 445006 (Wacker)	15,0 Gew.-%
Barbitursäure-Derivat	0,6 Gew.-%

\*3 — Perlpolymerisat der Firma Röhm GmbH, welches ein Poly(MMA-co-MA)-Perlpolymerisat mit einer Molmasse von ca. 200 000 g/mol und einer Perlgröße von ca. 35–45 µm ist.

## Beispiel 4: Verbesserung der Schlagfestigkeit eines bereits schlagfest modifizierten Prothesenkunststoffes

Aus 20 g der nachstehenden Polymermischung C und 28,4 g einer Mischung aus 90,0 Gew.-% stabilisiertem Methylmethacrylat (MMA), 4,0 Gew.-% Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und 6,0 Gew.-% Styrol-Butadien-Triblockcopolymer als herkömmlichem Schlagfestigkeitsmodifikator wurde mittels des von K.H. Körper in Dental-Labor (1987), S. 1199, beschriebenen Schüttelverfahrens ein zäher Teig hergestellt. Dabei kam es zu einer vollständigen Auflösung des Perlpolymerisates in dem Monomer. Der erhaltene Teig wurde anschließend in eine Küvette gespritzt und unter einem Druck von 6 bar 35 Minuten lang in kochendem Wasser polymerisiert. Die analog Beispiel 1 bestimmte Schlagfestigkeit betrug 10,5 kJ/m<sup>2</sup> im Vergleich zu 9,0 kJ/m<sup>2</sup> für ein Material, welches das Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat SLM 445 006 nicht enthielt und statt dessen einen entsprechend erhöhten Anteil an Perlpolymerisat hatte.

## Polymermischung C

Perlpolymerisat Plex M 528 (Röhm GmbH)	96,0 Gew.-%
Pfropfcopolymerisat SLM 445006 (Wacker)	2,0 Gew.-%
Dibenzoylperoxid (50 Gew.-% in Dicyclohexylphthalat)	2,0 Gew.-%

## Beispiel 5: Schlagfestigkeit eines heiß polymerisierbaren Prothesenkunststoffes mit Polysiloxan mit Acryl-Gruppen als Schlagfestigkeitsmodifikator

Analog Beispiel 1 wurde ein Prothesenkunststoff hergestellt und auf seine Schlagfestigkeit hin überprüft. Dazu wurden 46 g der nachstehenden Polymermischung D nach der Stopf-Preß-Methode mit 20 g einer Mischung aus 98 Gew.-% stabilisiertem Methylmethacrylat (MMA) und 2,0 Gew.-% Acryl-Polysiloxan TEGO® Rad 2600, der Firma Tego Chemie Service, Deutschland, als Schlagzähigkeitsmodifikator verarbeitet.

Das erhaltene gehärtete Material hatte eine Schlagfestigkeit von 8,8 kJ/m<sup>2</sup>. Demgegenüber ergab ein Vergleichsversuch mit einem Material ohne den Schlagfestigkeitsmodifikator TEGO® Rad 2600 lediglich einen Wert für die Schlagfestigkeit von 6,5 kJ/m<sup>2</sup>, wobei der fehlende Anteil an TEGO® durch einen entsprechenden zusätzlichen Anteil an MMA kompensiert wurde.

## Polymermischung D

Perlpolymerisat Plex M 528 (Röhm GmbH)	99,0 Gew.-%
Dibenzoylperoxid (50 Gew.-% in Dicyclohexylphthalat)	1,0 Gew.-%

## Beispiel 6: Verbesserung der Schlagfestigkeit eines bereits schlagfest modifizierten Prothesenkunststoffes

Analog Beispiel 4 wurde aus 20 g der nachstehenden Polymermischung E und 28,4 g einer Mischung von 87,5 Gew.-% stabilisiertem Methylmethacrylat (MMA), 4,0 Gew.-% Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), 6,0 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Triblockcopolymer als herkömmlichem Schlagfestigkeitsmodifikator und 2,5 Gew.-% (meth)acryliertem Polysiloxan TEGO® Rad 2500 ein gehärteter Prothesenkunststoff hergestellt. Die für diesen Prothesenkunststoff entsprechend Beispiel 1 bestimmte Schlagfestigkeit betrug 11,5 kJ/m<sup>2</sup>. Demgegenüber ergab ein Vergleichsversuch mit einem Prothesenkunststoff ohne TEGO® Rad 2500 lediglich eine Schlagfestigkeit von 9,0 kJ/m<sup>2</sup>, wobei der fehlende Anteil an TEGO® durch einen entsprechenden zusätzlichen Anteil MMA kompensiert wurde.

## Polymermischung E

Perlpolymerisat Plex M 528 (Röhm GmbH)	98,0 Gew.-%	5
Dibenzoylperoxid (50 Gew.-% in Dicyclohexyl- phthalat)	2,0 Gew.-%	10

## Patentansprüche

1. Polymerisierbares Dentalmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es
  - (a) mindestens ein polymerisierbares Monomer und
  - (b) als Schlagfestigkeitsmodifikator
    - (1) ein Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat, welches einen Kern aus elastomerem Polysiloxan und eine Hülle aus nicht-elastomerem Polymer aufweist, und/oder
    - (2) ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen enthält.
2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare Monomer (a) Triethylenglycol-di(meth)acrylat, Bis-GMA oder ein Produkt der Reaktion von Isocyanaten mit OH-Gruppenhaltigen (Meth)acrylaten, und insbesondere Methylmethacrylat ist.
3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) eine Polymethylmethacrylat-Hülle hat.
4. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) mit 20 bis 70 Gew.-% und bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Polymethylmethacrylat, bezogen auf das Polysiloxan, gepfropft ist.
5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern des Polysiloxan-Pfropfcopolymerisats (b1) durch Teilchen einer Größe von 70 bis 150 nm und bevorzugt 80 bis 120 nm gebildet ist.
6. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) ein oligomeres Poly(dimethylsiloxan) oder Polyether-Polysiloxan-Blockcopolymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 10 000 und insbesondere 1000 bis 4000 ist.
7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan (b2) 2 bis 8 end- und/oder seitenständig gebundene (Meth)acrylgruppen aufweist.
8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein weiteres Polymerisat (c) enthält.
9. Dentalmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteres Polymerisat (c) ein Polymerisat von Methylmethacrylat oder von Mischungen von Methylmethacrylat mit anderen (Meth)acrylaten enthält.
10. Dentalmaterial nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteres Polymerisat (c) ein Perlpolymerisat enthält.
11. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es das weitere Polymerisat (c) in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% enthält.
12. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Füllstoff (d) enthält.
13. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Vernetzer (e) enthält.
14. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-% polymerisierbare Monomere (a) enthält.
15. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 15 Gew.-% Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat (b1) und Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen (b2) enthält.
16. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Prothesenkunststoff ist.
17. Geformtes Dentalprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es das Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in zumindest teilweise gehärteter Form enthält.
18. Dentalprodukt nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Dentalprothese ist.
19. Verwendung eines Materials, welches
  - (a) mindestens ein polymerisierbares Monomer und
  - (b) als Schlagfestigkeitsmodifikator



- (1) ein Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat, welches einen Kern aus elastomerem Polysiloxan und eine Hülle aus nicht-elastomerem Polymer aufweist, und/oder
- (2) ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen

5

als Dentalmaterial.

20. Verwendung von Polymeren zu Erhöhung der Schlagfestigkeit von Dentalmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß

10

(i) als Polymere

- (b1) ein Polysiloxan-Pfropfcopolymerisat, welches einen Kern aus elastomerem Polysiloxan und eine Hülle aus nicht-elastomerem Polymer aufweist, und/oder

- (b2) ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen ausgewählt und

(ii) die Polymere (b1) und (b2) als Bestandteil des Dentalmaterials eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65